

Szinergizmus az ozmium-tetroxid és perjodátion redoxireakcióiban

Az OTKA K77936 kutatási pályázat záróbeszámolója

Lente Gábor, vezető kutató

2013. április 30.

A K77936 OTKA projekt elsődleges célja az volt, hogy az ozmium-tetroxid és a perjodátion egyidejű jelenlétekor a metánnal szembeni oxidációs reakcióban tapasztalt igen jelentős szinergikus hatás hátterét feltárjuk. Az ipari szempontból nagy potenciális jelentőségű folyamat mechanizmusának tisztázása céljából elsősorban a metántól eltérő, sokkal kedvezőbben vizsgálható redukálószerekkel terveztünk részletes kinetikai vizsgálatokat, a metán esetében ugyanis a reaktáns gázhalmazállapota nagy nehézségeket okoz a koncentráció kellő pontosságú szabályozásában.

Az OTKA Internetes oldalán megtalálható, zárójelentésekhez ajánlott elvi útmutató a következőket tartalmazza:

„Amennyiben a projekt jelentős eredményeinek közlése később történik, a zárójelentés benyújtása után 2 éven belül lehetőség van arra, hogy a jelentésben foglaltak alapján született minősítést az OTKA kiegészítő eljárásban módosítsa, figyelembe véve a később megjelent közleményeket.”

Úgy érzem, a projekt során jelentős új eredményeket sikerült elérni. Sajnos a publikáció terén lassú volt eddig az előrehaladás. Ennek elsődleges oka az volt, hogy a projektben megoldani kívánt probléma nagyon összetettnek bizonyult. A mechanizmuskutatások számomra legkedvezőbbnek tűnő, magyarázatok kizárásán alapuló módszeréve többször is olyan pontra jutottunk, amikor úgy tűnt, minden elképzelhető értelmezést sikerült kísérletileg kizárni, ezért ilyenkor a korábbi eredmények újragondolására, illetve korábban eleve valószínűtlennek tartott értelmezésekhez való visszatérésre volt szükség. Így az eredmények megalapozott értelmezéséhez újabb és újabb kísérleteket kellett végezni. Noha ez a folyamat véleményem szerint végső soron eredményre vezetett, az eredmények publikálását jelentősen késleltette, hiszen magukat az eredményeket önmagukban

nem tartottam értelmesnek publikálni meggyőző értelmezés nélkül - noha erre egyébként számos példa akad a szakirodalomban.

Így összességében azt szeretném a beszámoló elején jelezni, hogy a projekt eredményeiből a beszámoló írásának pillanatában összesen két nemzetközi közlemény jelent meg és egy magyar nyelvű a Magyar Kémiai folyóiratban. Meggyőződésem, hogy a meglévő eredmények, vagyis a projekt ideje alatt elvégzett mérések alapján öt további nemzetközi publikációra alkalmas anyag van. Ezért szeretnék majd élni az elvi útmutatóban megadott lehetőséggel, és a publikációk megjelenése után, azokat figyelembe véve kiegészítő eljárásban elnyerni a végső minősítést. A publikációs tevékenység felgyorsítására a vezető kutató az elmúlt időszakban újabb kutatási kötelezettségeket nem vállalt, így az OTKA-hoz sem nyújtott be kutatási pályázatot a 2013-as évben.

Azt is szeretném megemlíteni, hogy az OTKA projektnek kiemelkedő szerepe volt a tudományos utánpótlás képzésében. A tervezettnél lényegesen több egyetemei hallgató vett részt a kísérleti munkában, s Országos Tudományos Diákköri Konferencián bemutatott, a projekt keretein belül elvégzett munka alapján írt dolgozattal ketten is I. díjat nyertek (Timári István, Pécs, 2011; Bajusz Dávid, Eger, 2013). A teljesség kedvéért a publikációs adatok ezeket a dolgozatokat is megemlítik.

A továbbiakban a beszámoló az egyedi rendszerekben elért eredményeket ismerteti majd, mindegyikhez megadva az ahhoz a körhöz tartozó megjelent, illetve tervezett publikációkat, illetve a bemutatott konferenciaanyagokat.

A jodidion oxidációja perjodácion és ozmium-tetroxid elegyével

Kísérleteink során azt tapasztaltuk, hogy az ozmium-tetroxid/perjodácion elegy gyorsabban oxidálja a jodidiont, mint ha a két oxidálószer önmagában alkalmazzuk. Ezzel sikerült újabb példát találni arra a szinergikus hatásra, amit az oxidálószer metánnal szembeni viselkedésénél már leírt a szakirodalom. A jodidion választása azért volt nagyon szerencsés, mert így a reakció szinproporcio lett, vagyis a két különböző reaktánsból egyetlen olyan termék keletkezett, amely nem volt már eleve a rendszerben, s ennek követése spektrofotometriásan a feltűnő szín miatt igen könnyen és egyértelműen megoldható volt. A perjodácion önmagában is oxidálja a jodidiont, az ozmium-tetroxid nem. A legnagyobb relatív különbséget a perjodácion/ozmium-tetroxid és csak perjodáciont alkalmazó kísérletek között

bóráx pufferes közegben tapasztaltuk, ezért a részletes kinetikai munka nagy részét ilyen körülmény mellett végeztük.

Kinetikai vizsgálataink során tanulmányoztuk a jodidion és perjodátion, valamint perjodátion/ozmium-tetroxid reakciók kezdeti sebességének függését az ozmium-tetroxid, a perjodátion és a jodidion koncentrációjától, illetve a pH-tól. A kezdeti sebességek használatára azért volt szükség, mert a perjodátion-jodidion reakció önmagában is igen bonyolult kinetikai rendszer, de magát a szinergizmust az általában egyszerűbb eszközökkel is leírható kezdeti sebességek alapján tapasztalatunk szerint sokkal egyszerűbben lehetett tanulmányozni. Minden esetben azt tapasztaltuk, hogy az ozmium-tetroxid jelenléte jelentősen növelte a jód képződésének kezdeti sebességét. Tapasztalatunk szerint mindkét oxidálószerre nézve telítési kinetika érvényes a rendszerbe, vagyis a sebesség a reaktánskoncentráció növelésével határértéket ér el. A jodidion koncentrációjának növelése kevert első- és másodrendű kinetikával befolyásolt a kezdeti sebességet, míg a pH 10 és 6 közötti változtatásának hatására lényegében a perjodátion ismert pK-jával összhangban változtak a sebességek.

A kinetikai effektusok kézenfekvő magyarázata lenne, hogy a perjodátion és az ozmium-tetroxid között valamiféle adduktum alakul ki, és ennek a koncentrációja összemérhető a meghatározó reagens koncentrációjával. Kiterjedt egyensúlyi kísérleteink folyamán azonban az ozmium-tetroxidot és perjodátiont is tartalmazó reakcióelegyen négy különböző módszerrel is megpróbáltuk detektálni az adduktumot. Spektrofotometriás kísérletekben azt mutattuk ki, hogy a perjodátiont és ozmium-tetroxidot egyszerre tartalmazó elegy spektruma nem különbözik a két komponens külön-külön ismert spektrumának összegétől. A pH-potenciometriás mérések szerint a perjodátion titrálási görbéje széles pH-tartományban nem változik meg észrevehetően az ozmium-tetroxid hozzáadásának hatására. A ^{127}I NMR spektroszkópiás mérések egyértelműen azt mutatták, hogy a perjodátion széles jele nem változik észlelhetően ozmium-tetroxid hozzáadásának hatására, noha a kvadrupólusmagok esetében a környezet szimmetriájának jelentős megváltozása miatt már igen csekély stabilitású adduktum képződésének is a jel eltűnését kellett volna eredményeznie. Végezetül negatív ESI-TOF tömegspektrometriás módszerrel csak a perjodátionnak megfelelő jel detektálható a mindkét reaktánst tartalmazó oldatokban. Ezzel a négy módszerrel kapott eredmények bármelyike önmagában is elég erős érv lenne az adduktumképződés ellen, de összesítve nagy bizonyossággal állítható, hogy nem keletkezhet a rendszerben jódot és perjodátiont egyszerre tartalmazó komplex részecske, különösen nem olyan jelentős koncentrációban, amely a kinetikai tapasztalatokat értelmezni tudná.

Alternatív magyarázatként felvethető az is, hogy az ozmium-tetroxid a jodidion-perjodátion reakcióban keletkező egyik köztitermékkel reagálva fejti ki katalitikus hatását. A reakciórendszer pontos mechanizmusának kulcskérdése, hogy az OsO_4 milyen részecskével reagál közvetlenül. Ilyen tekintetben kísérleteink csak negatív irányban nyújtanak támogatást: az oldott fém-oxiddal reagáló részecske nem lehet sem a perjodátion, sem a jodátion, sem a jodidion. A perjodátion-jodidion reakciórendszerben korábban kidolgozott mechanizmusokban feltételezett $\text{I}_2\text{O}_4^{2-}$ részecske tűnik a legalkalmasabbnak arra, hogy valamilyen kölcsönhatásba lépjen az ozmium-tetroxiddal. Ennek bizonyítása viszont sem közvetlen mérésekkel, sem modellszámításokkal nem sikerült. Így a legvalószínűbb megmaradó magyarázat az, hogy a jodidionnal szembeni reakcióban a perjodátion oktaéderes ($\text{H}_4\text{IO}_6^{2-}$) és tetraéderes (IO_4^-) formája igen jelentősen különböző reaktivitást mutat az utóbbi javára, és a két forma egymásba alakulását katalizálja az ozmium-tetroxid. Ez a magyarázat közvetlen mérésekkel se nem igazolható, se nem cáfolható. Így igazából egyetlen további vizsgálati út maradt: más redukálószerekkel szemben is megvizsgálni az oxidálószerkelet kinetikai viselkedését, s eldönteni, hogy a tapasztalatok értelmezéshez ott is hozzájárul-e egy ilyen reakció feltételezése.

Publikációk:

Timári István, Lente Gábor, Fábián István: Jodidion oxidációja ozmium-tetroxid és perjodátion elegyével, A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése, 2009. április 23-24, Balatonalmádi, 2009

István Timári, Gábor Lente, István Fábián: Oxidation of iodide ion with a mixture of periodate ion and OsO_4 , Inorganic/Bioinorganic Reaction Mechanism Meeting, January 7-10, 2010, Kloster Banz, Germany., 2010

Timári István (témavezető: Lente Gábor): Az ozmium-tetroxid és a perjodátion szinergikus hatásának vizsgálata jodidionnal szemben, TDK-dolgozat, 2010 (OTDK 1. díj)

István Timári, Gábor Lente and István Fábián: Synergism between periodate ion and osmium tetroxide in the oxidation of iodide ion, közlésre előkészítve, 2013

A halogenidionok fotoreakciói vizes oldatban

A perjodátion és jodidion közötti reakció vizsgálatakor merült fel az a probléma, hogy diódasoros spektrofotométerben akkor is jód keletkezésére utaló nyomokat tapasztaltunk, amikor perjodátion nem is volt jelen a rendszerben. A jelenség okaként a spektrofotométer erős fényét azonosítottuk. Ezért szükségessé vált a folyamat részletes tanulmányozása is. Az irodalomból a halogenidionok, és kimondottan a jodidion ilyen fotokémiai reakciója már valamennyire ismert volt. Érdekes kérdésnek ígérkezett azonban, hogy egy ilyen folyamatot a spektrofotométer fénye (amelyet a reakciórendszerek többségében a kutatók nem tekintenek kémiai reakciók lehetséges okának) milyen mértékben tud elősegíteni. A teljesség kedvéért a kísérleteket kiterjesztettük más halogenidionokra is: a bromidion és kloridion analóg reakcióit is tanulmányoztuk.

A kísérleti munka során a halogenidionok savas kémhatású vizes oldatában polikromatikus fény hatására lejátszódó fotokémiai folyamatokat vizsgáltuk. Kinetikai méréseinket egy HP-8543 típusú diódasoros spektrofotométerben végeztük, mellyel egyidőben tudtuk iniciálni és a spektrális változások alapján követni a fotoreakciókat.

A diódasoros fotométer még alaposabb megismerése céljából végeztünk olyan kísérleteket melyekből a műszer néhány fontos tulajdonságára lehetett következtetni. Megállapítottuk, hogy a diódasoros detektorok hullámhosszanként, a fotonok beütésszámával arányos válaszjelet adnak; a fényforrásokból adott hullámhosszúságú, időegység alatt kilépő fotonok száma Poisson-eloszlás szerint változik. A mért jel hibája nagyrészt a fotonszámlálás hibájából származik kicsi beütésszámok mellett.

Rövid időintervallumon vizsgálva adott koncentrációviszonyok mellett a fotolízisek kinetikai görbéi egyenesek voltak mindhárom halogenidion esetében, bár természetesen a követésre alkalmas ideális hullámhossz mindhárom esetben más és más volt. Vizsgáltuk a reakciók fényintenzitás-függését különböző optikai szűrők és változtatható átmérőjű rés segítségével. A reakciók fényintenzitásra nézve elsőrendűnek bizonyultak minden esetben, vagyis közvetlen fotoreakcióról és nem fotoindukált láncreakcióról volt szó. Ha a folytonos megvilágításba sötét szakaszokat iktattunk, azt láttuk, hogy a sötét szakaszokban nulla a reakciósebesség, ez is összhangban van azzal a következtetéssel, hogy a vizsgált fotokémiai folyamatok nem láncreakciók. A reakciók hőmérsékletfüggése a várokozásoknak megfelelően igen csekély volt, ami ugyancsak alátámasztja a folyamat tisztán fotokémiai jellegét.

Fotometriás vizsgálatokban a spektrumok részletes analízisével a halogenidionokkal azonosítottuk a fotoreaktív részecskéket. Az oxidációs termékek az elemi halogének illetve a

trihalogenidionok. A fotoreakciók során fotometriásan csak az utóbbiak voltak detektálhatók. Meghatároztuk a trihalogenidionok egyensúlyi állandóit és maximális moláris abszorbanciáikat. A fotolízisekhez kinetikai modellt javasoltunk, mely a reakciók pH függésével és az irodalmi előzményekkel összhangban van.

A jodidion kiemelt szerepét szem előtt tartva a hidrogén-jodid vizes oldatbeli fotolízisét részletesebben vizsgáltuk. A vízben oldott elemi oxigén részvételét a reakcióban nem tudtuk kimutatni. Hosszabb időtartamon követve a reakciót, jelentős sebességcsökkenést észleltünk, mely nem volt magyarázható a hidrogén-jodid koncentrációcsökkenésével. A lehetséges magyarázatok közül kizártuk a trijodidion és az elemi jód fotoredukcióját. Részletesen vizsgáltuk a trijodidion belső szűrőhatásának következményeit a reakciósebesség csökkenésére. Ehhez meghatároztuk a trijodidionok spektrumát a jodidionok elnyelési tartományában is. Ez rutin feladatnak tűnhet első látásra, de valójában jelentős kreativitásra volt szükség a megoldásához, mert trijodidionok is csak akkor léteznek oldatban, ha a jodidionok koncentrációja kellően nagy. A kidolgozott módszer rendkívül rövid fényúthosszú (0,01 mm) küvetta használatát követelte meg, amely miatt a kiértékelési módszer aze gyé mérések között nem reprodukálhatóan változó pontos fényúthossztól is függetlenné kellett tennünk. A trijodidionokat öninhibítornak feltételezve pontosítottuk a kinetikai modellt, ami így már leírja az észlelt jelenségeket. Viszont ez az értelmezés ellentmondott annak az ismert ténynek, hogy a gerjesztett jodidion élettartama igen csekély, így nagyon kicsi a valószínűsége annak, hogy más reaktánsal bekövetkező kémiai reakcióval ezt még tovább csökkentheti. A legkedvezőbb értelmezési lehetőségnek az a feltételezés bizonyult, hogy a jodidion gerjesztett állapotából képződő, más modellekben is már többször feltételezett, jóval hosszabb élettartamú jódatom-elektron kalitkakomplex ($I \cdot e^-$) képes reagálni a trijodidionnal, s a folyamatban egy jódmolekula mellett két jodidion keletkezik, így végső soron a trijodidion inhibitora a jodidion reakciójának.

Publikációk:

József Kalmár, Éva Dóka, Gábor Lente and István Fábián: Photolysis of chloride, bromide, and iodide ions – a possible pitfall of using diode-array spectrophotometers, közlésre előkészítve, 2013

A jódatom reakciója jodidionnal, a jódmolekula-iongyök diszproporciója

A jodidionok fotoreakcióinak diódasoros spektrofotométerrel történő tanulmányozása során a legérdekesebb új felismerés a trijodidion erős inhibitorhatásának feltérképezése volt. Ezért indokoltnak tűnt az, hogy a jódatom reakcióinak kinetikájára a korábbi szakirodalomból ismert adatokat felülvizsgáljuk. A jódatom előállításának leggyakoribb módja a lézervillanófény-fotolízises módszerrel a jodidion közvetlen fényelnyelésén alapult. Saját, diódasoros méréseink azt mutatták ki, hogy ebben a folyamatban jelentős öninhibíció tapasztalható, vagyis a keletkező termék, a trijodidion jelentősen visszасzorítja a jódatomok keletkezésének mértékét. Ezért a jódatom sajátságainak tanulmányozására sokkal kedvezőbb egy olyan módszer, ami nem ezen az elven alapul. A peroxodiszulfátion ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) már saját kísérleteinkben is sokat használt fotodisszociációjának felhasználásával viszont jó alkalom mutatkozott arra, hogy a korábbtól független, és remélhetőleg megbízhatóbb módszerrel állítsunk elő jódatomokat vizes közegben. Megfelelő koncentrációviszonyokkal elérhető ugyanis, hogy a peroxodiszulfátion 266 nm-en, a készülékünkben használt ND-YAG lézer negyedik felharmonikusának hullámhosszán, fő elnyelő részecske legyen. Így döntően a szulfátiongyököket ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) termelő folyamat zajlik le az impulzus hatására. A keletkező szulfátiongyökök aztán reagálnak a nagy feleslegben lévő jodidionokkal, így szulfátion és jódatom keletkezik. A jódatomok gyors reakcióban a jodidionok feleslegével jódmolekula-iongyököt ($\text{I}_2^{\bullet-}$) képeznek, amely egyéb reaktáns hiányában vizes oldatban néhány tízed mikroszekundumos időskálán diszproporcionálódik, és végeredményként jodidion és trijodidion keletkezik. A lézervillanófény-fotolízises kísérletek kiértékelése során az eltérő időskáláknak köszönhetően a teljes reakciósort sikerült tanulmányozni, s a megfelelő sebességi állandókat meghatározni közel semleges közegben. A $\text{I} + \text{I}^-$ reakció sebességi állandóját $1.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek, a $\text{I}_2^{\bullet-} + \text{I}_2^{\bullet-}$ reakcióét pedig $8.8 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek határoztuk meg. Ezen eredmények összességében jelentősen megerősítették a jodidionok vizes közegű fotoreakciójának értelmezésére korábban tett javaslatainkat.

Publikációk:

Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián: Laser Flash Photolysis Studies on the Reactions of the Sulfate Ion Radical, 46th Colloquium on Coordination Chemistry, May 21-23, 2012, Mátrafüred, Hungary., 2012

Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián: A szulfátiongyök reakcióinak tanulmányozása lézeres villanófényműveléssel, A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése, 2012. október 25-26, Gyöngyöstarján, 2012

Éva Dóka, Gábor Lente, István Fábián: Laser Flash Photolysis Studies on the Reactions of the Sulfate Ion Radical, Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, March 3 - 8, 2013, Galveston, TX, USA., 2013

Diódasoros fotométer, mint fotokémiai reaktor

A halogenidionokra vonatkozó, diódasorost spektrofotométert használó fotokémiai vizsgálatok sikere további lökést adott a módszer fejlesztésének. Korábbi tapasztalataink alapján ez a hatás remekül felhasználható volt a kén(IV) vízben oldott formái és az oxigén közötti fotokatalizált reakciók tanulmányozására. Arra is felhívtuk a figyelmet, hogy a spektrofotométer fényének figyelmen kívül hagyása alapvetően téves következtetésekre vezethet egy-egy reakció termikus vagy fotokémiai jellegének megítélése során. Két különböző eljárást dolgoztunk ki a reakciósebességek fényintenzitástól való függésének tanulmányozására. Ez azért jelentős elvi kérdés, mert diódasoros spektrofotométerek esetén a fényforrás gondosan stabilizált lámpa, amelynek emissziója közvetlenül nem változtatható meg. Az első módszer a reakcióelegy térfogatának változtatásán alapul. Így az állandó intenzitású beeső fénynyaláb miatt a térfogategységre eső fényintenzitás változtatható, amely egyenértékű az állandó térfogatú mintákra eső fényintenzitás változtatásával. Ennek a módszernek előnye az egyszerűsége, hátránya viszont, hogy csak egy kettes faktorral lehet változtatni a reakciót kiváltó fény fotonáramát. Ez viszont jó pár példában elegendőnek bizonyult alapvető kérdések megválaszolására, például a elsőrendű és feledrendű folyamatok közötti különbség már így is látható, illetve az is észlelhető, ha a vizsgált reakció sebességi egyenletének termikus, vagyis fényintenzitástól nem függő komponense is van. A második módszer szűrők használatán illetve a fénynyaláb egy részének kitakarásán alapul. Ennek előnye az hogy, az intenzitást egy nagyságrendnél is nagyobb tartományban lehet változtatni, hátránya viszont, hogy kisebb fényintenzitásoknál a spektrofotometriás mérések relatív hibája is megnő.

A diódasoros spektrofotométerek fotokémiai alkalmazhatóságának vizsgálatát később a projektben részt vevő Dr. Ósz Katalin és kutatócsoportja vette át, ők a következőkben ismerttetendő kalibrációs rész fejlesztésével foglalkoztak.

Publikációk:

István Fábián, Gábor Lente: Light Induced Multistep Redox Reactions: The Diode Array Spectrophotometer as a Photoreactor, International Conference on Solution Chemistry, August 21 - 25, 2009, Innsbruck, Austria, 2009

István Fábián, Gábor Lente: Light Induced Multistep Redox Reactions: The Diode Array Spectrophotometer as a Photoreactor, Pure and Applied Chemistry, 82, 1957-1973, 2010

Lente Gábor, Fábián István: Szervetlen redoxireakciók mechanizmusa vizes közegben, Magyar Kémiai Folyóirat, 117, 96-104, 2011

Az aktinometriás kalibráció fejlesztése diódasoros spektrofotométerekben

A hagyományos aktinometriás mérések célja egy fényforrás intenzitásának jellemzése olyan kémiai reakció segítségével, amelyek kvantumhasznosítási tényezője korábbi tanulmányok alapján pontosan ismert. Ezt a módszert fotokémiai vizsgálatok során rutinszerűen használják, mert speciális fényenergia-mérő műszerek és a geometria felmérése nélkül is lehetővé teszik a kvantitatív meghatározásokat. Manapság a kémiai aktinometria legelterjedtebb módszere a ferrioxalát oldatok fényérzékenysége alapján alapul. A fotoreakció során vas(II)ionok és szén-dioxid keletkezik, az előbbi komplexképzésen alapuló meghatározása révén a fényintenzitás kiszámítható. Magát az alapreakciót a szakirodalomban már igen részletesen jellemezték, a kvantumhasznosítási tényező hullámhosszfüggése is nagy felbontással ismert.

A diódasoros spektrofotométerek fotokémiai felhasználása esetén kézenfekvő ötletnek tűnt, hogy a lezajló reakció a spektrális változások megvilágítás közben történő mérésével közvetlenül, külön analízis reakció nélkül is követhető. Ez a lehetőség egyszerre ígérte az eljárás gyorsítását és egyszerűsítését, ezért a projekt keretein belül részletesen foglalkoztunk fejlesztésével.

A munka eredményeként egy olyan, módosított aktinometriás módszert fejlesztettünk ki, amely alkalmas viszonylag kis fényintenzitású fotoreaktor (esetemben diódasoros spektrofotométer) fotonáramának a meghatározására. A mérés során trisz-oxalato-vas(III) fotokémiai bomlását követtem spektrofotometriás módszerrel, vagyis a komplex elnyelésének csökkenésén keresztül. A mérés során a besugárzási idő beállításánál fontosnak bizonyult, hogy a változás a teljes bomlási reakciónak mindössze néhány (max. 5-10) %-a legyen, így általában a változás már jól detektálható, de időfüggése még lényegében lineáris, így a sebesség is könnyen meghatározható. a követéshez az ideális hullámhossz saját körülményeink között 390 nm-nek bizonyult, az ideális mérési idő a spektrofotométer saját fényforrása esetében 30 perc, míg egy külső, nagy intenzitású spektrállámpa esetében mindössze fél perc. Az aktinometriás oldat összetételét a IUPAC ajánlásaihoz képest nem kellett változtatni: 1-1,5 mg kristályos $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 2,500 cm³ 0,050 M kénsavban való feloldásával gyorsan előkészíthető volt egy-egy kísérlet. A tapasztalat szerint a bemért szilárd anyag tömegétől az eredmények nem függtek. Ennek oka az, hogy a készített oldat gyakorlatilag a koncentrációjától függetlenül a elnyelési hullámhossztartományában minden sugárzást elnyel.

Az átalakulás sebességéből spektrális integrálás és megfelelő konverziós tényezők figyelembe vétele után a fényforrás intenzitása kiszámolható volt. Az eredmények helyességet úgy bizonyítottuk, hogy a hagyományos, dipiridillel vagy fenantrolinnal való komplexképzési analízismódszerrel is meghatároztuk a vas(II)koncentrációkat. Így aztán az ajánlások szerinti mérésekkel lényegében sikerrel validáltunk az új módszert. Noha összességében a közvetlen spektrofotometriás eljárás érzékenysége csekélyebb, mint a külön komplexképző reagenst használó aktinometriáé, az előbbi ismételtetését egy csekély mértékben kedvezőbbnek is találtuk. Ennek minden bizonnyal a második módszerben szükséges további analitikai lépések hibahalmozó hatása a fő oka. Kimutattuk azt is, hogy a nyitott küvettaházú spektrofotométerben külön külső megvilágítást használva meghatározható volt a küvettába felülről beeső fény intenzitása is. Természetesen ilyen kísérleti elrendezés esetén a megvilágítás geometriájának állandóságáról gondoskodni kell.

Publikációk:

Tímea Lehóczki, Éva Józsa, Katalin Ősz: Ferrioxalate actinometry with online spectrophotometric detection, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 251, pp. 63-68, 2013

A formiácion oxidációja perjodácionnal ozmium-tetroxid jelenlétében és távollétében

A jodidion és perjodácion/ozmium-tetroxid közötti reakció részletes vizsgálata új kérdéseket vetett fel, amelyeket csak más redukálószer alkalmazásával véltünk megválaszolhatónak. Ezért részletes vizsgálatnak vetettük alá a formiácion oxidációját. Azért esett a választásunk a formiácionra, mert vízben jól oldódik, de szerkezete alapján a metán oxidációja felé lépést jelent, hiszen (legalább is formálisan) benne az oxidálandó kötés egy szén-hidrogén kötés. Emellett egyetlen termék keletkezése valószínű a folyamatban, mert a formiácion kételektronos oxidációja már önmagában is szén-dioxidhoz (illetve karbonácionhoz) vezet, így nem szükséges jelentős erőfeszítés a termékek azonosítására, s így jobban lehet összepontosítani a két oxidálószer közötti szinergikus hatásra.

A kísérletek során tehát a perjodácion/ozmium-tetroxid rendszer formiácionnal való reakcióját vizsgáltuk. A kinetikai mérések fő módszere az UV/VIS spektrofotometria volt. Ez a jodidionok tanulmányozásához képest jelentősen nehezebb feladat volt, mert itt már nehéz szelektíven követni egy-egy reaktáns vagy terméket (a jodidion esetében a jód vagy trijodidion jellemző elnyelése erre kitűnő lehetőséget teremtett). A spektrum ultraibolya tartományában a formiácionnak, a perjodácionnak és az ozmium-tetroxidnek is van számottevő elnyelése. Az utóbbi a rezgési finomszerkezet miatt igen jellegzetes. Elvi lehetőség volt, hogy a négy, külön is tanulmányozható részecske (perjodácion, ozmium-tetroxid, jodácion, formiácion) egyedileg mért spektrumainak felhasználásával lineáris algebrai módszerek segítségével a spektrumokból mindhárom koncentrációját közvetlenül kiszámítsuk. Ez két okból nem járt sikerrel: egyrészt tapasztalataink szerint a más esetekben sikerre vezető algoritmus ebben a rendszerben numerikusan rendkívül instabillá vált. Ennek egyik oka lehet, hogy maguk a komponensek spektrumai nem eléggé különbözőek a megbízható számításokhoz még akkor sem, ha a lehető legnagyobb hullámhossztartományban vesszük fel az abszorbanciát. Még valószínűbb, hogy a rendszer valójában nem tesz-e eleget annak az alapfeltételezésnek, hogy négy elnyelő részecske található meg benne. Ez akkor fordulhat elő, ha új, eddig még nem azonosított elnyelő részecske keletkezik a reakcióban. Erre utaló jelek voltak a spektrumokban, de a más ismert elnyelő részecskék eleve jelentős száma (négy) miatt közvetlen bizonyítékot nem tudtunk nyerni rá.

Így az abszorbanciaváltozásokkal definiált kezdeti reakciósebességek alapján végeztük el a tanulmány nagy részét. Megemlítendő, hogy ^1H és ^{13}C NMR-rel is megkíséreltük az

esetleg keletkező új részecske kimutatását, de ezen igyekezetünk sikertelene maradt, minden bizonnyal az NMR-készülékekre általában is jellemző érzékenységi problémák miatt.

Azt tapasztaltuk, hogy a perjodation és a formiáation közvetlenül is reagálnak egymással. Ez a reakció mentes volt az új elnyelő részecskék esetleges megjelenésével kapcsolatos problémáktól, így egyértelmű következtetéseket lehetett levonni a spektrofotometriás kísérletekből. Azt tapasztaltuk, hogy az ozmium-tetroxid nélkül lezajló reakció perjodationra nézve elsőrendű, míg formiáationra nézve telítési kinetikát mutat. Mivel a két negatív töltésű reaktáns közötti adduktumképződés eleve valószínűtlen, s ennek kísérleti nyomát sem találtuk, a legvalószínűbb magyarázat erre az észlelésre az a jodidionos reakció esetében is felmerült feltételezés, hogy a perjodation oktaéderes és tetraéderes formáinak reaktivitása jelentősen eltér. Így kis formiáation-koncentrációnál a tetraéderes forma reakciója, míg nagy formiát-ion koncentrációnál a tetraéderes forma kialakulása lehet sebességmeghatározó.

A kinetikai észlelések összetettebbek voltak az ozmium-tetroxidot is tartalmazó rendszerekben. Itt az ozmium-tetroxid koncentráció változása olyan alapvető változásokat okozott az elnyelő részecskékben, hogy az abszorbanciaváltozásból számolt kezdeti sebességek már nem voltak alkalmasak közvetlen következtetések levonására. Nem ez volt a helyzet azonban, ha az ozmium-tetroxid jelen volt ugyan, de állandó koncentrációban, vagyis a többi reaktáns koncentrációját változtattuk. Ilyen körülmények között a folyamat formiáationra nulladrendű volt, vagyis a sebesség független volt a redukálószer koncentrációjától. A reakciósebesség a perjodation koncentrációjától telítési görbe szerint függött. Ezek a tapasztalatok még mindig összhangban vannak a feltételezéssel, hogy a perjodation oktaéderes és tetraéderes formájának egymásba alakulását katalizálja az ozmium-tetroxid. Tehát ha nem is teljesen közvetlenül, ezek a mérések megerősítették a jodidionnal történő reakció értelmezésére felállított hipotézist.

Publikációk:

Bajusz Dávid (témavezető: Lente Gábor): Formiáation oxidációja perjodation és ozmium-tetroxid elegyével, TDK-dolgozat, 2010

Dávid Bajusz, Gábor Lente, István Fábián: Oxidation of Formiate Ion with Periodate Ion and the Role of Osmium Tetroxide, közlésre előkészítve, 2013

Az ozmium(VI) és a perjodátion közötti redoxireakció

Az ozmium(VI) és a perjodátion közötti redoxireakció nagyon gyakran megjelenik az ozmium-tetroxidot és perjodátiont egyszerre tartalmazó oxidációs rendszerekben a katalitikus ciklus lehetséges zárólépéseként. Valószínűtlen, hogy az általunk vizsgált szinergikus jelenségek kialakításában ennek a reakciónak nagy szerepe lenne, hiszen jól ismert kísérleti információ, hogy az ozmium-tetroxid sem a metánnal, sem a jodidionnal, sem a formiáttionnal nem reagál közvetlenül, így az ozmium(VI) köztes oxidációs állapot képződésének nincsen függetlenül ismert útja. Az ozmium(VI) vizes oldatban ozmátionként (OsO_4^{2-}) és ennek különböző mértékben protonált változataiban van jelen. Az ozmátionnak az UV-látható tartományban jelentős és jellegzetes elnyelése van. Ez egyrészt figyelemre méltó, hiszen a formiátion oxidációjának követésében valószínűleg egy azonosítatlan elnyelő részecske okozta a fő problémát. Másrészt viszont az is igaz, hogy a spektrális megfigyelésekben a ozmátionnak egyértelműen felismerhetőnek kellett volna lennie. Ez nem zárja ki azt, hogy az ozmátionnak, noha kicsi koncentrációban, de mégis jelentős szerepe legyen a folyamatok kinetikájában, ezért közvetlenül is megvizsgáltuk a ozmium(VI) és a perjodátion közötti reakciót.

Az ozmátion és a perjodátion közötti reakció sztöchiometriáját spektrofotometriás titrálással határoztuk meg. A módszer lényege, hogy A reaktáns B reaktánshoz való adagolásakor a reakció sztöchiometrikus reaktánsarányának elérésekor töréspont jelentkezik az oldat fényelnyelésében elvileg az összes olyan hullámhosszon, ahol legalább egy reaktánsnak vagy terméknek van elnyelése. Szükséges még, hogy a reakció egyrészt nemegyensúlyi folyamat legyen, másrészt gyorsabb legyen a „titrálószert” adagolásának a sebességénél. Ezen feltételek teljesülését közvetlen kísérletekkel igazoltuk. A méréseket több hullámhosszon kiértékelve a jellemző töréspont lényegében 1:1 molaránynál jelentkezett, vagyis a két reaktáns között kételektronos redoxireakció valószínű. A termék spektrumában felismerhető volt az ozmium-tetroxid rezgési finomszerkezete, míg az 1:1 sztöchiometria miatt a jódtartalmú terméknek jodátionnak kellett lennie. Azt is igazoltuk, hogy a jodátion nem reagál sem ozmium(VI)-tal, sem ozmium-tetroxiddal nem reagál. Ugyanakkor ezek a sztöchiometriai kísérletek arra is felhívták a figyelmet, hogy az ozmium(VI)-oldatok stabilitása korlátozott, illetve a levegő oxigénjének zavaró hatása ellen is védekezni kell az oldatok argonozásával is friss elkészítésével.

Az Os(VI)-perjodátion reakció kinetikai vizsgálatát stopped-flow módszerrel végeztük a reakció gyorsaságára való tekintettel. Az eredeti szándékunk az volt, hogy egy valamelyik

reaktánsra vagy termékre szelektív hullámhosszon követjük a reakciót és a pszeudorendek módszerével meghatározzuk a reakció rendűségét a különböző reaktánsokra nézve. Erre az 510 nm-es hullámhossz eleinte ideálisnak tűnt, mivel ott csak az ozmationnak van elnyelése, viszont ezt az ozmation igen kicsi moláris abszorbanciája és a fotometriás mérések korlátozott érzékenysége megakadályozta. Ezért 230 nm-en végeztünk méréseket, ahol már megfelelően nagy abszorbanciaváltozás kísérte a reakciót, viszont lényegében minden reaktánsnak és terméknek volt elnyelése. Ezért nem tudtuk semelyik reaktánst nagy feleslegben használni, vagyis a mérések kiértékelése jelentősen összetettebb feladattá vált. A másodrendű sebességi egyenlet integrált alakjával a mért kinetikai görbék jól illeszthetőek voltak, a kapott másodrendű sebességi állandók (legalább is a spektrális viszonyok által megengedett, viszonylag szűk koncentrációtartományba) függetlenek voltak a koncentrációktól. Így igen valószínű, hogy a vizsgált folyamat mindkét reaktánsára nézve elsőrendű, vagyis bruttó másodrendű reakció, amelynek sebességi állandóját $7,3 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ -nek határoztuk meg. Vagyis a közvetlen kísérletek azt igazolták, hogy az ozmium(VI) és a perjodation közötti redoxireakció valóban nagyon gyors (jellemző időskálája kb. 1 s), és felelős lehet egy katalitikus ciklusban az ozmium-tetroxid más ozmiumformákból történő visszaalakulásáért.

Publikációk:

Bajusz Dávid (témavezető: Lente Gábor): Kémiai reakciók az Os(VI)-Os(VIII)-perjodation-formiáation rendszerben, A Debreceni Egyetem Tudományos Diákköri Konferenciája, 2011. november 25, 2011 (helyi TDK-konferencia 1. díj)

Bajusz Dávid (témavezető: Lente Gábor): Kémiai reakciók az Os(VI)-Os(VIII)-perjodation-formiáation rendszerben, TDK-dolgozat, 2012 (OTDK I. díj)

Az ozmium-tetroxid és klórozott etilének közötti reakció kinetikája

Mivel az ozmium-tetroxid és perjodát elegyével elvégzett korábbi reakciók (metán, jodidion, formiáation) esetében meglepő és összetett kinetikai viselkedést tapasztaltunk, célszerű volt új redukálószerket is bevonni a vizsgálatokba. A korábbi három folyamat sajátja, hogy maga az ozmium-tetroxid nem reagál az oxidálandó anyaggal, a folyamatot a mindig a perjodation és a redukálószer közötti reakció indítja el. Ezért újabb vizsgálandó folyamatként olyat volt célszerű választani, ahol maga az ozmium-tetroxid is biztosan reagál.

Az olefin geminális dihidroxilezése ilyen folyamat, a szerves kémiában jól ismert, s az ozmium-tetroxid visszaalakítására nagyon gyakran éppen perjodátion használnak. Célszerű volt nem gázalmazállapotú, vízben legalább mérsékelten oldódó, de minél kisebb molekulatömegű olefint választani.

Egy környezetvédelmi probléma révén más szempontból is érdekes kérdéssé vált számunkra a triklóretilén oxidációja ozmium-tetroxiddal. A mechanizmus gondosabb tanulmányozása érdekében a reakciók körét kibővítettük a szintén folyadék-halmazállapotú cisz-1,2-diklóretilénnel és transz-1,2-diklóretilénnel. Az ozmium-tetroxid és a perjodátion közötti oxidatív szinergikus hatásra ebben az esetben nincsen egyértelmű bizonyíték, itt a szokásosan felírt katalitikus ciklus valóban működhet. Viszont a jodid- és formiátionnal ellentétben itt az ozmium-tetroxid és a redukálószer közötti közvetlen reakciót tudjuk tanulmányozni, ezt stopped-flow és hagyományos keveréses spektrofotometriás módszerekkel végeztük el, elsősorban az ozmium-tetroxid elnyelésének követésével. A folyamat csak lúgos közegben ment végbe jól mérhető sebességgel. Két jól elkülönülő lépést tártunk fel. Az első lépés a triklóretilén és az ozmium-tetroxid közötti adduktumképződési reakció, amely ozmium-tetroxidra nézve elsőrendű, a triklóretilénre nézve nulladrendű. Ez a sebességi egyenlet azt valószínűsíti, hogy a sebesség-meghatározó lépésben az ozmium-tetroxid egyfajta belső átrendeződése történik meg, s ezt követi egy gyorsabb folyamatban az olefinnel való kölcsönhatás. Ezt a feltételezést alátámasztotta az a tény, hogy az oxidálandó ligandumot cisz- vagy transz-1,2-diklóretilénre cserélve ugyanilyen kinetikát tapasztaltunk a hibahatárokon belül megegyező sebességi állandóval. Tehát a folyamat sebessége nemcsak az olefin koncentrációjától nem függ, hanem az olefin minősége sem befolyásolja.

A komplexképződést követő, jóval lassabb lépés valószínűleg a redoxireakcióhoz köthető hozzá. A lassabb lépés exponenciális illesztésből származó pszeudo-elsőrendű sebességi állandója telítési jellegű görbe szerint függ a triklóretilén koncentrációjától. A triklóretilén a két diklóretilénnél jóval kevésbé reaktívnek bizonyult ebben a lépésben, a sebsségi állandók közötti különbség nagyjából egy nagyságrend volt. A transz- és cisz-diklóretilénre vonatkozó sebességi állandó sem volt azonos a hibahatárokon belül. Így egyértelműnek tűnik, hogy a második lépés a végtermékek kialakulását is jelenti egyben. A folyamatok sztöchiometriáját és kinetikáját NMR-rel is próbáltuk vizsgálni, de ez lényegi új információt nem eredményezett, eltekintve a következő alpontban ismertetendő véletlen felfedezéstől.

Publikációk:

Mario Gabričević, Gábor Lente, István Fábián: Reaction of trichloroethylene with osmium tetroxide, A Magyar Tudományos Akadémia Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottságának ülése, 2011. május 5-6, Siófok, 2011

Mario Gabričević, Gábor Lente, István Fábián: A kinetic study of the reactions of chlorinated ethylenes with osmium tetroxide, közlésre előkészítve, 2013

A klórozott etilének hidrogénizotóp-cseréje lúgos közegben

A klórozott etilének oxidációjának NMR-es vizsgálata közben figyeltünk fel arra, hogy lúgos közegben a triklóretilén egy ^1H NMR jele oxidálószer távollétében is eltűnik néhány perc alatt. Az érdekes jelenség hátterében részletes vizsgálataink szerint az áll, hogy a triklóretilén lúgos közegben izotópcseré-reakcióba lép a víz hidrogénjével, amely ebben az esetben természetesen nehézvíz, tehát 1-es hidrogénizotópot csak csekély nyomokban tartalmazó D_2O volt. A legvalószínűbb mechanizmus szerint az olefin proton viszonylag erős C-H sav, így kellően lúgos közegben (0,1 M NaOD) az izotópcseré deprotonálódást követő deuterálódás révén játszódik le. A deuterálódás folyamatának időfüggését NMR-kinetikai mérésekkel részletesen megvizsgáltuk. A triklóretilén esetében viszonylag kicsi NaOD-koncentráció (0,01 M) esetében is egy-két óra alatt lejátszódik a folyamat, amely elsőrendű a triklóretilénre és a deuterált hidroxidionra nézve. Analóg vizsgálatokat transz-1,2-diklóretilénnel, cisz-1,2-diklóretilénnel és 1,1-diklóretilénnel is végeztünk. Az előbbi két molekula esetében nagyobb NaOD-koncentráció (1 M) esetében az izotópcseré jól követhető. A reakció kinetikai szempontból speciális esetnek számít, mert izotópcseré folyamat, így a szokásos kinetikai összefüggések nem vihetők át rá körületekintés nélkül. A McKay egyenlet használatával bizonyítottuk, hogy a folyamat mindkét diklóretilén esetében elsőrendű az olefinre nézve, a deuterált hidroxidionra nézve viszont kevert első és másodrendű. Mindez jól összhangban van azzal, hogy ezek a molekulák két protont tartalmaznak, így két pK -val jellemezhetők, vagyis a kinetikailag aktív forma mind az egyszeresen, mind a kétszeresen deprotonált ion lehet. Vizsgáltunk az 1,1-diklóretilén hasonló sajátosságait is? ebben az esetben nagyon nagy NaOD-koncentráció (2 M) esetében is csak igen csekély mértékű izotópcserét tapasztaltunk. A modellt Purgel Mihály által elvégzett kvantumkémiai számítások alátámasztották. Ezek azt mutatták, hogy a triklóretilén és a két 1,2-diklóretilén esetében az anionos átmeneti állapot akár köztitermék is lehet, relatív stabilitása megfelelő ehhez. Az 1,1-

diklóretilén esetében viszont az anionos állapot nem volt energiaminimum. A nagyobb energiaszint mellett ez az állapot sósavkiválás és acetilénszármazék képződése felé vezetett.

Publikációk:

Gábor Lente, Adrienn Simon, Olga Impert, Aleksandar Mijatović, Mario Gabričević, István Fábián: Oxidation of trichloroethylene with peroxo-type inorganic oxidants and ozone, Gordon Research Conference, Inorganic Reaction Mechanisms, March 6 - 11, 2011, Galveston, TX, USA., 2011

Mario Gabričević, Gábor Lente, Mihály Purgel, István Fábián: Kinetics of hydrogen exchange of chlorinated ethylene derivatives, közlésre előkészítve, 2013